I.

UEBER

ANILE AUS THIOPHENALDEHYD.

II.

UEBER

DIAZODERIVATE AUS P-AMIDO-DIPHENYLAMIN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 5. JUNI 1902

VON

RUDOLF WITZ

AUS

POLIČKA (BÖHMEN).

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

Meinen

Teueren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. *A. Hantzsch* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt. Gern erfülle ich die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. **A. Hantzsch**

an dieser Stelle für die mir bei der Ausführung meiner Untersuchungen gewährte Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen.

Ueber Anile aus Thiophenaldehyd.

Die Oxime des Thiophenaldehyds weichen bekanntlich von denen des Benzaldehyds insofern ab, als diejenige Configuration, welche in der Benzolreihe stabil ist, in der Thiophenreihe labil wird, sodass sich die Stabilitätsverhältnisse bei Ersatz des Benzolrestes durch den Thiophonrest umkehren, oder mit andern Worten, dass die stabilen Oxime beider Reihen verschiedene Configuration besitzen

C_6H_5-C.H	C_4H_3.C.H
HO$\ddot{N}$	$\ddot{N}$OH
stabiles Benzaldoxim	stabiles Thiophenaldoxim.

Diese Thatsache ist durch Entdeckung der beiden Stereoisomeren exact bewiesen, vorher aber doch bereits dadurch höchst wahrscheinlich gemacht worden, dass das lange Zeit einzig bekannte stabile Thiophenaldoxim ebenso sehr dem labilen Benzaldoxim glich, als es vom stabilen Benzaldoxim abwich, dass also für das gewöhnliche Benzaldoxim und für das gewöhnlichen Thiophenaldoxim schon wegen ihrer erheblichen physikalischen und chemischen Verschiedenheit auch eine Verschiedenheit der Configuration angenommen werden durfte.

Aehnliche Verhältnisse konnten nun vielleicht auch bei den entsprechenden Anilen indirekt zum Nachweise ihrer configurativen Verschiedenheit auch bei Abwesenheit scharf gesonderter Stereoisomerer führen. Es sollten daher die noch unbekannten Condensationsproducte aus Thiophenaldehyd und Anilinbasen

$$C_4H_3S\diagdown \atop H\diagup C : N.\,Ar,$$

auf allfällige Isomerie untersucht und mit den entsprechenden Condensationsproducten aus Benzaldehyd verglichen werden. Je nach der Uebereinstimmung oder Abweichung beider Reihen durfte dann entweder auf Gleichheit oder auf Verschiedenheit ihrer Configuration geschlossen werden. Hierbei war es wahrscheinlich, dass bei Abwesenheit zweier stereoisomerer Formen, entsprechend den Stabilitätsverhältnissen bei den Oximen, auch bei den Anilen analoge Verhältnisse auftreten würden, entsprechend den Formeln:

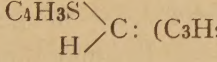
$C_6H_5.C.H$	$C_4H_3S.C.H$
$Ar.\ddot{N}$	$\ddot{N}.Ar$
Einzig bekanntes Anil der Benzolreihe	Einzig bekanntes Anil der Thiophenreihe

Die Ergebnisse dieser Arbeit sind folgende: Andeutungen von Stereoisomerie bei unzweifelhaften Anilen, wie sie beim Benzylidenparatoluidin

$$C_6H_5\diagdown \atop H\diagup C : N.\,C_6H_4CH_3,$$

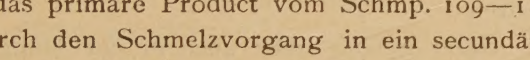
von *Hantzsch* und *O. Schwab* entdeckt worden sind, konnten bei den Producten aus Thiophenaldehyd und Anilin, bezw. Paratoluidin bisher nicht aufgefunden werden.

Allerdings wurden bei dem Condensationsproduct aus 1 Mol. Thiophenaldehyd und 1 Mol. Amidothiazol

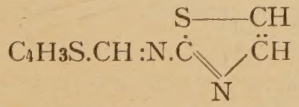


zwei leicht in einander überführbare Formen entdeckt: das primäre Product vom Schmp. 109—110° geht durch den Schmelzvorgang in ein secundäres Isomeres vom Schmp. 47—48° über, das sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder langsam in den ursprünglichen Körper verwandelt.

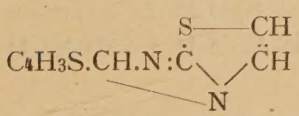
Es ist zwar möglich, dass diese Verschiedenheit auf Stereoisomerie beruht gemäss den Formeln:



Möglich ist es aber auch, dass dieselbe auf Structurisomerie beruht und mit den beiden tautomeren Formen des sogenannten Amidothiazols (echtes Amidothiazol und Imidothiazolin) zusammenhängt:



Thiophenal-Amidothiazol;



Thiophenal-Imidothiazolin;

obgleich die Bildung eines Vierringes von der letzteren Formel wohl isoliert dastehen würde und deshalb nicht gerade wahrscheinlich ist.

Analoge einfache Condensationsproducte von 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Amidothiazol herzustellen, gelang nicht. Es liess sich selbst bei Anwendung gleichmolekularer Mengen stets nur das bereits bekannte Benzal-Bisamidothiazol

$$C_6H_5.CH(N_2C_3H_3S)_2$$

isoliren.

Dafür gelang aber auch in der Thiophenreihe die Darstellung des analogen Thiophenal-Bisamidothiazols

$$C_4H_3S.CH(N_2C_3H_3S)_2,$$

sodass aus Thiophenaldehyd insgesamt drei Producte: zwei Isomere

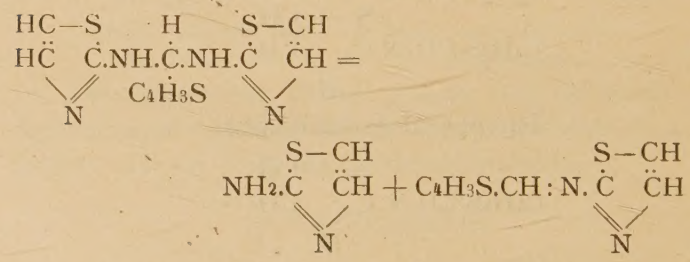
$$C_4H_3S.CH:(N_2C_3H_2S)$$

und eine Verbindung

$$C_4H_3S.CH:(N_2C_3H_3S)_2$$

entstehen können.

Thiophenal-Bisamidothiazol spaltet sich beim Schmelzen (119°) unter Luftabschluss in freies Amidothiazol und Thiophenal-Amidothiazol:



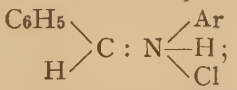
Benzal-Bisamidothiazol verwandelt sich bekanntlich beim Erhitzen auf den Schmelzpunkt in ein öliges, bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam wieder in den ursprünglichen Körper übergehendes

Product, das anfangs für ein isomeres Benzal-Bisamidothiazol gehalten wurde. Dasselbe ist jedoch, wie durch Moleculargewichtsbestimmung nachgewiesen werden konnte, nur ein Gemisch von Benzal-Amidothiazol und freiem Amidothiazol, wonach also das Derivat des Benzaldehyds beim Erhitzen ganz analog zerfällt wie das des Thiophenaldehyds.

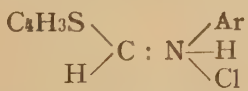
Die daran anschliessenden Versuche, das einfache, bisher unbekannte Benzal-Amidothothiazol zu isoliren und dasselbe vor allem aus 1 Mol. Benzaldehyd und 1 Mol. Amidothiazol direct zu gewinnen, blieben aber erfolglos, da auch im letzteren Falle sich direct nur das Bisamidothiazolderivat isoliren liess.

In einem Punkte weichen die Anile des Thiophenaldehyds von denen des Benzaldehyds ab.

Benzal-Anilin und Benzal-Paratoluidin geben im absoluten Aether, sowie in Benzollösung mit trocknem Salzsäuregas zwar Chlorhydrate,

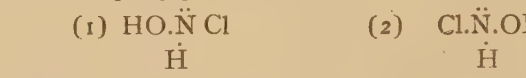


allein dieselben sind äusserst zersetzlich, geben ihre Salzsäure sehr leicht, z. B. an Wasser augenblicklich ab, spalten sich also unter gleichzeitiger Hydrolyse sehr leicht wieder in den ursprünglichen Aldehyd und die Anilinbase. Im Gegensatze hierzu sind die analog entstehenden Chlorhydrate der Thiophenreihe,



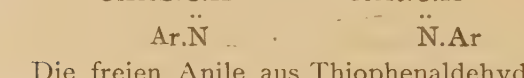
weitaus beständiger, so dass sie selbst durch kurzes Verweilen unter Wasser ihre Salzsäure kaum ab-

geben und an der Luft fast völlig unverändert bleiben. Diese auffallende, durch die einfachen Strukturformeln nicht ausgedrückte Verschiedenheit erinnert an die Verschiedenheit der Chlorhydrate von stereoisomeren Oximen, wie denn das Salzsäure-Benzantialdoxim (Formel 1) weitaus zersetzlicher ist als das Salzsäure-Benzsynaldoxim (Formel 2),



Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass die stabileren Chlorhydrate der Anile aus Thiophenaldehyd analog configurirt sind, wie das stabile Benzsynaldoximchlorhydrat, und dass die unbeständigen Chlorhydrate der Anile aus Benzaldehyd analog configurirt sind wie das labile Benzantialdoximchlorhydrat:

sodass sich beide Chlorhydrate von Anilen verschiedener Configuration ableiten dürften:



Die freien Anile aus Thiophenaldehyd sind dagegen von den freien Anilen aus Benzaldehyd sehr wenig verschieden, sodass kein Anlass vorliegt, für dieselben Verschiedenheit der Configuration anzunehmen.

Auch waren Umlagerungsversuche zur Isolierung stereoisomerer Thiophenanile vermittelst der Chlorhydrate oder auch vermittelst Jod erfolglos.

Experimentelles.

Thiophenaldehyd wurde nach Vorschrift von *A. Biedermann*[1]) aus Acetothienon dargestellt; mit der kleinen Verbesserung, dass nach halbstündigem Schütteln der ausgeschiedene Braunstein abfiltrirt, und dass dann erst bis zur vollständigen Entfärbung geschüttelt wurde. Die Reaktion geht dann rascher vor sich. Den kostbaren Aldehyd nochmals zu fraktioniren, erwies sich als unnötig, da hierbei erhebliche Verluste entstanden und das Product schon hinlänglich rein war.

Thiophenal-Anilin.

Thiophenaldehyd und Anilin reagirten zwar unter Wasserabscheidung, ergaben aber nur ein gelbes Oel, welches sich beim Aufbewahren dunkelrot färbte. In der Kältemischung erstarrte es, zerfloss aber wieder bei gewöhnlicher Temperatur und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Thiophenal-Paratoluidin,

$C_4H_3S.CH:N.C_6H_4.CH_3$,

bildet sich beim Erwärmen molekularer Mengen von Aldehyd und p-Toluidin unter Wasserabscheidung. Das so erhaltene gelbe Oel erstarrt beim Erkalten und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in blassgelben Prismen vom Schmp. 62° erhalten.

0,188 Sbst.: 0,2195 g $BaSO_4$

$C_{12}H_{11}NS$. Ber. S 16,0 gef. S 15,9.

Dieses Anil wurde stets nur in der bei 62° schmelzenden Form erhalten, auch unter solchen Umständen, unter denen das Benzal-Paratoluidin vom Schmp. 36° in die tiefer schmelzende Modification übergeht.

Thiophenal-Parabromanilin,

$C_4H_3S.CH:N.C_6H_4Br$,

wird auf dieselbe Weise wie das Toluidin-Derivat erhalten und bildet hellgelbe Blättchen vom Schmp. 90°; ist in Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht löslich.

Andeutungen einer zweiten Form wurden auch hier nicht wahrgenommen

0,1032 g Sbst.: 0,0923 g $BaSO_4$

$C_{11}H_8BrNS$. Ber. S 12,2 gef. S 12,4.

Die Chlorhydrate von Anilen der Thiophenreihe fallen beim Einleiten von Salzsäuregas in eine absolute ätherische Lösung der Condensationsproducte in Form gelber Pulver aus, die in Aether unlöslich sind, sich im kalten Alkohol unverändert lösen, aus dieser Lösung durch Aether wieder gefällt und auf diese Weise gereinigt werden können.

Sie sind an der Luft beliebig lange haltbar, geben an kaltes Wasser keine Salzsäure ab, sondern bleiben als schwerlösliche Substanzen beim Uebergiessen mit Wasser sehr lange unverändert, sind also in allen diesen Punkten von den sehr zersetzlichen Chlorhydraten der Anile aus Benzaldehyd verschieden.

Genauer untersucht wurde das

Thiophenal-Paratoluidinchlorhydrat.

$$C_4H_3S.CH:N\begin{matrix}\diagup Cl\\ -HH_4.CH_3\\ \diagdown C_6\end{matrix}$$

Gelbes Pulver, aus Alkohol durch Aether gefällt.

Beständig gegen kaltes Wasser und an der Luft, aber durch warmes Wasser sowie durch Sodalösung und beim Erwärmen sich zersetzend.

Ber. HCl 18,3 gef. HCl 18,1, 18,2.

Wie sich aus dem Chlorhydrat durch Soda kein isomeres Anil erhalten liess, so verliefen auch Umlagerungsversuche vermittelst Jod negativ; sie sollen deshalb nicht speciell aufgeführt werden.

Thiophenal-Amidothiazol,

$C_4H_3S.CH:(N_2C_3H_2S)$

α-Derivat. Werden gleichmolekulare Mengen Thiophenaldehyd und Amidothiazol gelinde erwärmt oder längere Zeit tüchtig geschüttelt, so bildet sich unter Wasserausscheidung eine röthliche Masse, die aus Alkohol umkrystallisirt, hellgelbe Blättchen vom Schmp. 109° ergiebt.

$C_8H_6N_2S_2$. Ber. N 14,5 gef. 14,7.

Beim Schmelzen an der Luft wird das Condensationsproduct oberflächlich zersetzt. Erhitzt man es aber in einem Stickstoffstrome bis auf die Schmelztemperatur, so bleibt es gewichtsconstant, ist aber hierbei übergegangen in das

β-Derivat. Die erstarrte Masse schmilzt nämlich alsdann schon bei 47°—48° und unterscheidet sich von dem α-Derivat durch grössere Löslichkeit in Alkohol, Aether und Benzol.

Dieses β-Derivat geht bei gewöhnlicher Temperatur wieder in das α-Derivat über, wie sich durch allmähliches Steigen des Schmelzpunktes ergab. So erhöhte sich derselbe von 47° nach etwa achttägigem Stehen im Exsiccator auf 103°, ohne dass sich das Präparat im übrigen verändert hatte.

Beim Umkrystallisiren der tiefer schmelzenden Modification aus Alkohol schied sich, auch bei gewöhnlicher Temperatur, stets das ursprüngliche hochschmelzende Product vom Schmp. 109° aus; wurde die alkoholische Lösung erwärmt, so bildete sich leicht auch etwas von dem sogleich zu besprechenden, kaum löslichen Bis-Amidothiazolderivat.

Thiophenal-Bisamidothiazol

$$C_4H_3S.CH\begin{cases}N_2C_3H_3S\\N_2C_3H_3S\end{cases}$$

entsteht auf dieselbe Weise wie das vorher beschriebene Produkt, wenn man die doppelte Menge Amidothiazol anwendet. Es ist gleich dem Benzal-Bisamidothiazol durch einfaches Auswaschen mit Alkohol und Aether zu reinigen und bildet ein gelblich-weisses Pulver, das im Gegensatz zu den monomolecularen Condensationsproducten sehr schwer löslich in allen üblichen Flüssigkeiten ist.

$C_{11}H_{10}N_4S_2$ Ber. N 19,2, S 32,7
Gef. „ 19,3 „ 32,4.

Es schmilzt bei 117°, aber nicht unzersetzt, sondern unter Zerfall in Amidothiazol und Thiophenalamidothiazol:

$$C_4H_3S.CH(N_2C_3H_3S)_2 = C_4H_3S.CH:N_2C_3H_2S + C_3H_4N_2S.$$

Das in einer Stickstoffatmosphäre auf 117° erhitzte Product wies einen Gewichtsverlust auf, welcher der Abscheidung eines Moleküls Amidothiazols entspricht; die abgespaltene Substanz setzte sich an den kälteren Stellen der Röhre an und wurde thatsächlich mit Amidothiazol identificirt.

Das Condensationsproduct löst sich in keinem der üblichen Lösungsmittel in merklicher Menge auf, wird aber beim Erwärmen mit Anilin und verflüssigtem Paratoluidin aufgenommen.

In diesen Lösungen ist jedoch zufolge der Molekulargewichtsbestimmung die Substanz nicht mehr unzersetzt enthalten; sondern es dürfte das Amidothiazol durch das als Lösungsmittel dienende Amin verdrängt worden sein.

Kryoskopische Bestimmung des Molekulargewichts.

1. Lösungsmittel Paratoluidin = 16,67 g (K = 51,1)
   Angewandte Substanz = 0,1113 g
   Erniedrigung des Gefrierp. = 0,3575°
   Mol.-Gew. Ber. 294; gef. 95.

2. Lösungsmittel Paratoluidin = 12,87 g
   Angewandte Substanz = 0,2544 g
   Erniedrigung des Gefrierp. = 1,025 g
   Mol.-Gew. Ber. 294; gef. 97.

Die Bestimmung nach der Siedemethode in Anilin ergab analog:

Lösungsmittel Anilin = 19,41 g (K = 32)
Angewandte Substanz = 0,1126 g
Erhöhung des Siedepunktes = 0,200°
Mol.-Gew. Ber. 294; gef. 92.

Wie man sieht, ist das beobachtete Molekulargewicht nur rund ein Drittel des berechneten. Dies lässt sich nur durch die Annahme erklären, dass durch die Anilinbasen in Folge der Massenwirkung das Thiophenal-Bisamidothiazol so gut wie voll-

ständig in 2 Mol. freies Amidothiazol und 1 Mol. Thiophenal-Anilin bezw. Thiophenal-Toluidin umgesetzt worden ist:

$$C_4H_3S.CH(C_3N_2H_3S)_2 + C_6H_5NH_2 = C_4H_3S.CH:N.C_6H_5 + 2C_3N_2H_4S.$$

Beim Lösen des Benzal-Bisamidothiazols in Anilinbasen tritt ein analoger Zerfall ein; derselbe ist jedoch nicht so weitgehend wie beim Thiophenal-Bisamidothiazol, da nach der Gefrierpunktsmethode in Paratoluidinlösung das Molekulargewicht erheblich höher (etwa halb so gross wie das berechnete) gefunden wurde.

1. Paratoluidin 12,30 g
   Substanzmenge: 0,0679 g
   Erniedrigung des Gefrierpunktes 0,163°
   Mol.-Gew. Ber. 290 gef. 173.
2. Paratoluidin 12,30 g
   Substanzmenge: 0,1000 g
   Erniedrigung des Gefrierpunktes 0,241°
   Mol.-Gew. Ber. 290 gef. 175.

Da aber hiernach auch das Benzal-Bisamidothiazol schon bei gelindem Erwärmen sehr leicht gespalten wird, so ist es wohl zweifellos, dass das beim Erhitzen desselben gebildete Oel, ganz entsprechend der Spaltung des Thiophenderivates, ein Gemisch von Benzal-Amidothiazol und freiem Amidothiazol ist.

Ueber Diazoderivate aus p-Amidodiphenylamin.

Die Diazosalze aus p-Amidodiphenylamin, die zuerst von *Icuta*[1]), sodann von *P. Jacobson*[2]) untersucht worden sind, verhalten sich bekanntlich etwas abweichend von den echten Diazoniumsalzen der Benzolreihe. Sie sind nicht nur im festen, sondern auch im gelösten Zustande farbig, und zwar intensiv gelb und sind erheblich beständiger, so dass sogar Diazojodide erhalten werden können, die sich unverändert aus Wasser krystallisiren lassen.

Aus diesem Grunde ist schon von *P. Jacobson*[2]) für diese Salze eine von der gewöhnlichen Diazonium-Formel (I) abweichende Structur (II) in Erwagung gezogen worden:

I. $C_6H_5.NH.C_6H_4.\overset{\cdot\cdot}{N}.X$ II. $C_6H_5.N.C_6H_4\overset{\diagdown}{\underset{\diagup}{N}},HX$

Ausser diesen beiden Formeln ist sogar noch eine dritte in Betracht zu ziehen, die auf einen chinoiden Typus zurückzuführen ist:

---

[1]) Ann. Chem. 243, 282.
[2]) Ann. Chem. 287, 131.

III. $C_6H_5.N = <\!\!\bigcirc\!\!> \begin{matrix} N \\ \ddot{N} \end{matrix}$, HX.

Um diese Frage zu entscheiden habe ich im Einverständniss mit Herrn *P. Jacobson* diese Salze und ihre Zersetzungen eingehender studirt, bin dabei aber doch zur Ansicht gekommen, dass die übliche Diazoniumformel (I) das Verhalten der Salze am besten wiedergibt, wonach sie als „Anilido-Benzol-Diazoniumsalze" zu bezeichnen sind — während allerdings ein eigentümliches Umsetzungsproduct, das bei gewöhnlichen Diazoniumsalzen nicht auftritt, zweifellos auf einen der beiden andern Typen, und zwar höchstwahrscheinlich auf den der Formel III entsprechenden, bezogen werden muss.

Zunächst ist hervorzuheben, dass nach inzwischen gemachten Beobachtungen die gelbe Farbe dieser Salze auch in Lösung, sowie ihre relative Beständigkeit nicht mehr gegen die Diazoniumformel angeführt werden können, da auch andere complicirtere Diazoniumsalze, so z. B. die des Diazofluorens[1]) und des Diazophenantrens[2]) gelb sind, gelbe Lösungen und ziemlich beständige Jodide bilden.

Für die Beibehaltung der üblichen Diazoniumformel der Diazosalze aus p-Amidodiphenylamin spricht vor allem ihr Verhalten als neutrale, nicht hydrolytisch gespaltene Salze, worin sie also den quaternären Ammonium- und den gewönlichen Diazoniumsalzen gleichen.

---

[1]) Diels, Berl. Ber. 34, 1758.
[2]) I. Schmidt, Berl. Ber. 34, 3535.

Salze der Formel (II) und (III) sollten, gleichviel an welches Stickstoffatom man die daselbst additionell geschriebene Salzsäure anlagert, aller Analogie nach ähnlich den Anilinsalzen erheblich hydrolysirt sein, also sauer reagiren.

Durch Kaliumsulfit und Cyankalium gehen die Anilidodiazoniumsalze wie die gewöhnlichen Diazoniumsalze, in echte Diazoverbindungen, nämlich in diazosulfonsaure Salze und in Diazocyanide über, die der stabilen Antireihe angehören:

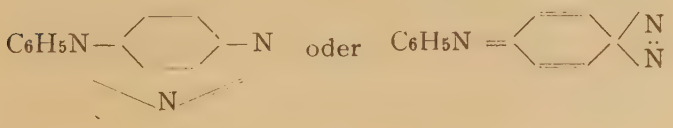
$$C_6H_5.NH.C_6H_4.N.Cl + K = KCl +$$
$$\dot{\dot{N}} + SO_3K(CN)$$
$$C_6H_5.NH.C_6H_4.N : N\,SO_3K(CN).$$

Die primär anzunehmenden Syn-Sulfonate und Syn-Cyanide sind hier nicht existenzfähig, sondern isomerisiren sich spontan in die Antikörper,

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.N \quad \rightarrow \quad C_6H_5NH.C_6H_4.N$$
$$(CN)KSO_3\dot{N} \qquad\qquad \dot{N}.SO_3K(CN),$$

ebenso wie aus den Diazophenolen nur Anti-sulfonate und Anti-cyanide erhältlich sind.

Abweichend verhalten die Anilidodiazoniumsalze sich aber gegen Kali: es entsteht weder ein Syn- noch ein Antidiazotat, sondern eine in Wasser unlösliche, sehr explosible Verbindung von der Formel $C_{12}H_9N_3$, die ein Anhydrid des Diazohydrats $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2.OH$ ist und die danach nur einem der obigen Typen entsprechen kann:

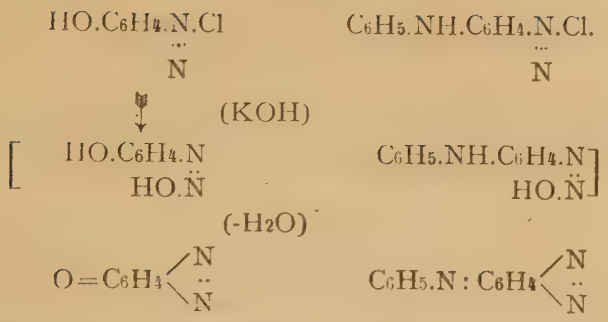


Diese Formeln verhalten sich zu einander ähnlich wie die tautomeren Chinonformeln vom Superoxydtypus und vom Diketontypus; und mit demselben Rechte, mit dem man für die Chinone die Diketonformeln vorzieht, ist auch für das Diazoanhydrid die zweite Formel vorzuziehen, obgleich zwingende Beweise in beiden Fällen fehlen. Die Substanz ist danach entsprechend der von *L. Wolff*[1]) vorgeschlagenen und gut begründeten Formel des sogen. Diazophenols $C_6H_4\begin{cases}O\\N_2\end{cases}$ ein sogen. para-Diazophenol, in welchem der Sauerstoff durch Phenylimid $:N.C_6H_5$ ersetzt ist

und würde danach Phenylimido-Diazophenol zu nennen sein.

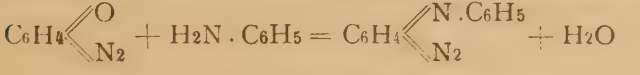
Da jedoch der Name Diazophenol die Constitution dieser Körperklasse jetzt nicht mehr richtig wiedergibt, werde vorgeschlagen, die sogen. Diazophenole — in Anlehnung an die Namen der ihnen verwandten „Chinonoxime“ und „Chinonimide“ als Chinon-Diazide zu bezeichnen. Die hier dargestellte neue Verbindung ist danach Phenylimidochinondiazid. Dieselbe entsteht also ganz ähnlich wie die Diazophenole = Chinondiazide, aus dem Diazoniumsalz durch spontane Anhydrisirung eines zuerst anzunehmenden Syndiazobenzolhydrats:

[1]) Ann. Chem. 312, 126.



wobei also der Benzolring gleichzeitig in den Chinonring übergeht, ähnlich wie bei der Anhydrisirung der Triphenylcarbinolsalze zu den chinoïden Farbstoffsalzen.

Versuche, das Phenylimidochinon-Diazid aus Chinondiazid (Diazophenol) und Anilin darzustellen



waren ebenso erfolglos als die bekannten Bemühungen, aus Chinon und Anilin Phenylimidochinon zu erhalten; das Anilin wird zu wenig definierten Producten oxydirt und nicht condensirt. Auch analoge Condensationen zwischen Dibromchinondiazid und halogenisirten Anilinen waren nicht auszuführen.

Dass substituirte Amidodiphenylamine in analoge substituirte Phenylimidochinondiazide übergehen werden, ist wohl sicher anzunehmen. Deshalb wurde statt dessen versucht, andere Derivate dieses Typus darzustellen, und zwar durch Diazotirung des Dimethyl-p-phenylendiamins, wobei sich ein Diazochlorid bilden könnte, das nicht der gewöhnlichen Formel (I) sondern der chinoiden Formel (II) entspräche:

I. $(CH_3)_2N.C_6H_4.\underset{\underset{N}{\vdots}}{N}.Cl$ II.

Jedoch ergab die Untersuchung keine Anhaltspunkte für Entscheidung dieser Frage.

Die obigen Diazokörper entstehen indirect wenigstens, aus p-Nitrosodiphenylamin $C_6H_5NH.C_6H_4NO$, welches tautomer als Phenylimidochinoxim $C_6H_5N : C_6H_4 : N.OH$ erscheint. Diese tautomeren Formen lassen sich, ähnlich wie beim Nitrosodimethylanilin, in Form der Additionsproducte dieser Nitrosokörper mit Säurechloriden fixiren; so entstehen aus Nitrosodiphenylamin und Benzoyl- oder Acetylchlorid Additionsproducte, welche als salzsaure Salze vom Chinoximtypus anzusehen sind:

$$C_6H_5.\overset{H}{\underset{Cl}{\dot{\underset{\cdot}{N}}}} : C_6H_4.NO.CO.CH_3(C_6H_5)$$

aus denen sich die freien Phenylimido-Chinoximester

$$C_6H_5N : C_6H_4 : NO.CO.CH_3.(C_6H_5)$$

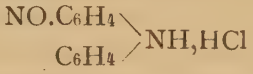
isoliren lassen, die allerdings sehr unbeständig sind.

Diesen Additionsproducten mit Säurechloriden ganz ähnlich ist das salzsaure Salz des Nitrosodiphenylamins. Dasselbe wird deshalb auch nicht dem Nitrosotypus entsprechen:

$$C_6H_5.\overset{H}{\underset{Cl}{\dot{\underset{\cdot}{N}}}}H.C_6H_4.NO,$$

sondern die Constitution

des salzsauren Phenylimido-Chinoxims besitzen, zumal ein echtes salzsaures Nitrosodiphenylamin



wohl kaum beständig wäre. Denn da schon Diphenylamin selbst eine äusserst schwache Base ist, müsste durch den Eintritt der negativen Nitrosogruppe natürlich eine noch schwächere, also kaum mehr basische Substanz resultiren.

Experimenteller Theil.

Die Diazosalze $C_6H_5.NH.C_6H_4.N_2X$ werden nach *Icuta*[1]) durch Diazotirung aus p-Amidodiphenylamin dargestellt, welcher Vorschrift ich ebenfalls anfangs folgte. Jedoch ist die Vorschrift weder sehr bequem, noch die Ausbeute befriedigend. Weit besser eignet sich zu ihrer Darstellung eine bereits von *O. Fischer* und *Hepp*[2]) aufgefundene merkwürdige Bildung des Diazosalzes direct aus p-Nitrosodiphenylamin

$$C_6H_5.NH.C_6H_4NO + H_2SO_4 + 3HNO_2 =$$
$$C_6H_5.NH.C_6H_4N_2.SO_4H + 2HNO_3 + H_2O$$

Diese Methode wurde von mir etwas modificirt und ergab alsdann fast quantitative Ausbeute.

Zur Gewinnung des Diazodiphenylamin-Sulfats fügt man nach Vorschrift von *Fischer* und *Hepp* zu der kalten Lösung von 1 Th. Nitrosodiphenylamin

---

[1]) Ann. Chem. 243, 281.
[2]) Ann. Chem. 243, 282.

in 100 Th. Schwefelsäure (1 : 5) etwa 1,3 – 1,4 Th. Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung hinzu, woranf sich aus der hellgelb gewordenen Lösung feine gelbe Nadeln abscheiden, die in Alkohol gelöst und durch Aether gefällt wurden.

Viel besser ist es jedoch, einen grossen Ueberschuss von Natriumnitrit anzuwenden und folgendermassen zu verfahren: 1 Th. Nitrosodiphenylamin wird in 100 Th. Schwefelsäure (1 : 5) suspendirt und bei 0° mit concentrierter Natriumnitritlösung versetzt, bis alles gelöst ist, wozu ca. 3 Mol. Salz nötig sind. Hierauf wird die überschüssige salpetrige Säure durch einen Luftstrom verdrängt, wobei sich das Diazosulfat in prächtigen, goldgelben Nadeln abscheidet, die zwar luftbeständig sind, jedoch im unreinen Zustande am Licht ebenso wie beim Erwärmen auf 120° grün werden.

Durch vorsichtiges Umkrystallisiren aus Wasser von ca. 80°, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wurde, wird es vollkommen rein erhalten, und zwar in einer Ausbeute von 90% der theoretischen.

Von seinen Umsetzungen seien zunächst die normalen Diazoreaktionen, also die Umwandlung des Diazoniumsalzes durch Kaliumsulfit in eine Azosulfonsäure und durch Cyankalium in ein Azocyanid besprochen.

Diphenylaminoazosulfonsaures Kalium

$C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3K$

wird erhalten, wenn man 1 Mol. Diazosulfat, mit wenig Wasser zu einem Brei angerührt, mit reichlich 2 Mol. concentrirter Kaliumbisulfitlösung auf dem

Wasserbade erwärmt, bis die rotgelbe Farbe in eine hellgelbe übergegangen ist. Das beim Erkalten ausgeschiedene hellgelbe Product wird aus warmen Wasser bei 60—70° umkrystallisirt. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich.

0,1424 g Substanz gaben 16,9 ccm N bei 22° um 750 mm

0,1849 g Substanz gaben 0,1 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3SO_3K$	Gefunden
N 13,27 %	13,35 %
S 10,17 %	10,16 %

Das Natronsalz ist rotgelb und im Wasser sehr leicht löslich, weshalb es nicht näher untersucht wurde.

Diphenylaminazosulfosaures Silber

$C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3Ag$

wird als ein dunkelroter Niederschlag aus wässeriger Lösung mit Silbernitrat gefällt, der sich am Licht, wie auch durch Erwärmen unter Wasser rasch bräunt.

0,2160 g Substanz gaben 0,0823 g AgCl

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_3SO_3Ag$	Gefunden
Ag 28,09 %	28,7 %.

Diphenylaminazosulfonsäure

$C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3H.$

Die freie Sulfonsäure krystallisirt beim Versetzen der kalten conc. Lösung des Kalisalzes mit etwas mehr als der berechneten Menge n/10 Salzsäure nach kurzer Zeit in schönen glänzenden roten Prismen, die im Exsiccator rasch über Chlorcalcium getrocknet und dann analysirt wurden.

Analyse.

0,1104 g Substanz gaben 0,2111 g CO_2 und 0,0401 g H_2O.

0,1539 g Substanz gaben 0,1000 g $BaSO_4$

Berechnet für $C_{12}H_{11}N_3SO_3$	Gefunden
C 51,93 %	52,15 %
H 4,007 %	4,03 %
S 11,56 %	12,2 %.

Im kalten Wasser ist die Sulfonsäure sehr schwer und nur unter Zersetzung löslich. Auch in wässeriger Suspension zersetzt sie sich langsam, durch warmes Wasser momentan unter Verharzung. In Alkohol ist sie schwer, in Benzol, Chloroform, Aether nicht löslich.

Diphenylaminazosulfonsäure-Chlorhydrat

$C_6H_5.NH.C_6H_3.N_2.SO_3H.HCl$.

Auffallend ist die Leichtigkeit, mit der die Sulfonsäure Salzsäure bindet. Vermutlich wird hierbei eine Umlagerung der Azoverbindung in die chinoide Form stattfinden, da das Additionsproduct wie die aus Oxyazokörpern gebildeten Chlorhydrate eine tiefblaugrüne Farbe besitzt. Wie also die letzteren Salze die folgende Constitution besitzen

$$C_6H_5.\dot{N}H.N : C_6H_4 : O$$
$$\dot{Cl}$$

so wird auch das salzsaure Salz aus Diphenylaminazosulfonsäure analog der chinoiden Formel (2) constituirt sein und aus dem primären Anlagerungsproduct (1) folgendermassen hervorgehen.

(1)

$$C_6H_5.\overset{H}{\underset{Cl}{N}}H.C_6H_4.N:N.SO_3H \rightarrow$$

(2)

$$C_6H_5.\overset{H}{\underset{Cl}{N}}:C_6H_4:N.NHSO_3H$$

Das Chlorhydrat bildet sich als blaugrünes Pulver beim Uebergiessen von 1 Mol. des fein gepulverten sulfonsauren Salzes mit ca. 3 Mol. einer Salzsäure vom spec. Gewicht. 1,05. Nach einigem Umrühren wurde das Product auf einem Thonteller abgepresst. Das Salz ist rasch über Chlorcalcium zu trocknen und sofort zu analysiren, da es auch im Vacuum Salzsäure verliert und an feuchter Luft zersetzt wird.

Analyse.

0,197 g Substanz gab 0,0995 g AgCl

Berechnet für $C_{12}H_{12}N_3SO_3Cl$	Gefunden
Cl 11,32 %	12,1 %.

Bei Anwendung einer noch concentrirteren Salzsäure bildeten sich aus dem azosulonsaurem Salz Zersetzungsproducte, welche nicht weiter untersucht wurden.

Versetzt man anderseits das fein gepulverte Kalisalz (1 Mol.) mit einem Ueberschuss (ca. 3 Mol.) verdünnterer, etwa normaler Salzsäure, so wird es in blaues Pulver verwandelt, das abgepresst und rasch getrocknet, nur noch wenig (etwa 2 %) Salzsäure enthält; es wird durch Waschen mit kaltem Wasser unter Verlust von Salzsäure roth und stellt deshalb

wahrscheinlich nur eine durch geringe Mengen ihres Chlorhydrats angefärbte Sulfonsäure dar.

Doch könnte diese blaue Farbe möglicherweise auch dadurch bedingt sein, dass die an sich rote echte Azosulfonsäure

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_3H$$

durch den geringen Ueberschuss der Salzsäure in ihre isomere chinoide und deshalb andersfarbige, blaue Modification

$$C_6H_5N:C_6H_4:N.NH.SO_3H$$

übergeführt worden ist.

Diphenylamino-Azophenylsulfon

$$C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_2.C_6H_5.$$

Aehnlich wie die echten Diazoniumsalze durch Benzolsulfinsäure in Azosulfone übergehen:

$$R.N_2Cl + NaSO_2C_6H_5 = NaCl + R.N:N.SO_2C_6H_5$$

scheint sich auch das Diphenylamin-Diazoniumsulfat zu verhalten, da es durch benzolsulfinsaures Natrium in contrirter wässeriger Lösung nach einiger Zeit in schöne rote Krystalle vom Schmp. 82° verwandelt wird, die sich nicht im Wasser, wohl aber in organischen Flüssigkeiten lösen — also alle Eigenschaften des zu erwartenden Sulfons, $C_6H_5.NH.C_6H_4.N:N.SO_2C_6H_5$ besitzen. Die Verbindung wurde jedoch nicht analysirt, da die Feststellung der Thatsache genügte, dass das gelbe Diazosalz aus Diphenylamin sich auch bei dieser Reaktion wie die echten Diazoniumsalze verhält.

Diphenylaminoazocyanid

$C_6H_5.NH.C_6H_4.N$
$\ddot{N}.CN$

wird beim Erwärmen des festen Diazoniumsulfats mit concentrirter wässeriger Cyankaliumlösung als carminrothes Pulver erhalten. Aus Aether krystallisirt es in rothen Blättchen, aus Benzol hinterbleibt es beim Abdunsten als dunkelrotes Pulver. Es schmilzt bei 129°. Bei noch höherer Temperatur stösst es rote Dämpfe aus und hinterlässt schwer verbrennliche Kohle. Das Cyanid ist in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Wasser leicht löslich und ziemlich beständig.

Analyse.

0,1888 g Substanz gab 0,4836 CO_2

0,0637 g „ „ 12 ccm N bei 18 1/2° und 734,9 mm.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_4$	Gefunden
C 72,18 %	69,85 %
N 21,52 %	21,14 %.

Phenylimidochinondiazid

Schon *Icuta*[1]) erhielt beim Uebergiessen des gelben Diazosulfats mit Kalilauge eine braune Substanz, die er jedoch nicht weiter untersuchte. Dieselbe ist das Diazid, aber in unreinem Zustande. Da es von der noch anhaftenden Kalilauge schwer zu befreien ist und durch Ueberschuss derselben

[1]) Ann. Chem. 243 S. 282.

auch leicht zersetzt wird, erhält man es am besten und so gut wie rein durch vorsichtiges Zufügen von Ammoniak zur wässerigen Suspension des Diazoniumsulfats unter Eiskühlung. Der graubraune Niederschlag wird rasch abgesaugt, erst mit verdünntem Ammoniak und dann mit Aceton und Chloroform so lange ausgewaschen, bis die abfliessenden Flüssigkeiten nur schwach gelb gefärbt sind. Die Verbindung wird im Exsiccator über Schwefelsäure und Kali nach etwa $^1/_2$ Stunde gewichtsconstant und ist alsdann sofort zu analysiren, da sie sich nach kurzer Zeit auch im Exsiccator weiter zersetzt, was man ausser an der Gewichtsabnahme noch daran erkennnt, dass wieder ein Theil in Chloroform und Aceton unter Braunfärbung löslich geworden ist.

Die Substanz ist im trockenen und ganz reinen Zustande so explosiv, dass sie bisweilen schon beim Ueberfüllen in das Schiffchen, bezw. das Verbrennungsrohr, sowie auch bei der Verbrennung häufig explodirt. Deshalb wurde die trockene Substanz nach dem Abwägen mit Wasser angefeuchtet und erst dann analysirt — wobei natürlich auf die Wasserstoffbestimmung verzichtet wurde.

Analyse.

0,0645 g Substanz gab 0,175 g CO_2

0,0637 g „ „ 12 ccm N bei 18,5° und 734,9 mm.

Berechnet für $C_{12}H_9N_3$	Gefunden
C 73,81 %	73,99 %
N 21,57 %	21,14 %.

Versuche, das Diazid glatt in die ursprünglichen Diazoniumsalze umzuwandeln, misslangen. Mit wäs-

serigen Säuren und auch mit alkoholischer Salzsäure in Berührung verwandelt es sich sehr langsam selbst bei 0^0 in dunkelgrünes Harz. Da jedoch die Diphenylamin-Diazoniumsalze sich selbst leicht in ähnliche Producte zersetzen, ist es doch wahrscheinlich, dass diese Diazoniumsalze aus dem Diazid durch Säuren zuerst gebildet, aber sehr rasch verändert werden.

Chinonderivate aus p-Nitrosodiphenylamin.

Nitrosodiphenylamin $C_6H_5NH.C_6H_4.NO$ ist ein schwächer positives Analogon des Nitrosodimethylanilins. Es bildet, wohl unter Uebergang des Nitrosotypus in den Chinonoximtypus

$$C_6H_5.N:C_6H_4:N.OH$$

ein salzsaures Salz, das also aufzufassen ist als

Phenylimidochinoxim-Chlorhydrat

$$C_6H_5.\overset{H}{\underset{Cl}{N}}:C_6H_4.N.OH$$

Dasselbe fällt aus der Lösung des p-Nitrosodiphenylamins im absoluten Aether durch trockenes Salzsäuregas als gelbroter Niederschlag, der schon beim Waschen mit Aether wieder Salzsäure verliert und durch Wasser völlig in seine Componenten gespalten wird.

Zur Salzsäurebestimmung wurde das rasch über Chlorcalcium getrocknete Salz mit Wasser ausgewaschen und die Salzsäure titrimetrisch bestimmt.

0,0772 g braucht 3,4 $^1/_{10}$ n KOH gef. 16,00 % HCl
0,1029 g „ 4,5 „ „ „ 16,81 % HCl
berechnet für $C_{12}H_{11}N_2OCl$: 15,54 % HCl.

Nitrosodiphenylamin und Benzoylchlorid reagirten in ätherischer Lösung ganz analog. Bei 0° scheidet sich nach einiger Zeit

salzsaurer Phenylimidochinoximbenzoylester

in braunroten Flocken ab, die mit Aether gewaschen und sofort über Chlorcalcium getrocknet wurden, da sie sich an feuchter Luft rasch zersetzen.

Analyse.

0,1283 g Substanz gab 0,3183 g CO_2 und 0,052 g H_2O.

Berechnet für $C_{19}H_{15}N_2O_2Cl$	Gefunden
C 67,66 %	67,32 %
H 4,47 %	4,5 %

Ueber Chlorcalcium bleibt das trockene salzsaure Salz unverändert. Feuchtet man es aber vorher an, so verliert es im Vacuum die gesammte Salzsäure, wohl unter Bildung des freien Benzoylesters, der als gelbbraunes Pulver hinterbleibt. Die Gewichtsabnahme entsprach dem Verlust von 1 Mol. Salzsäure.

0,2002 g Substanz verlor 0,0212 g an Gewicht = 10,59 %

Für $C_{19}H_{15}N_2O_2Cl$ berechnet HCl = 10,76 %

An der Luft verwandelt es sich in ein grünes Zersetzungsproduct, aus dem durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen Benzoësäure abgeschieden wurde. Dabei tritt auch ein intensiver Geruch nach Chinon auf. In der That konnte *Chinon* in dem mit Wasserdämpfen übergegangenen Destillat durch Reduction zu Hydrochinon nachgewiesen werden.

Ganz analog entsteht aus Nitrosodiphenylamin durch Acetylchlorid in ätherischer Lösung bei 0°

salzsaurer Phenylimidochinoximacetylester

als roter, flockiger Niederschlag, der rasch zu filtriren und zu waschen ist.

Analyse.

0,1737 g Substanz gab 15,7 ccm N bei 17° und 752,9 mm.

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2O_2Cl$	Gefunden
N 10,20 %	10,38 %.

Gegen Lösungsmittel verhält es sich ähnlich wie das Benzoylderivat; so verliert es beim Waschen mit kaltem Wasser seine gesamte Salzsäure: Das wässerige Filtrat brauchte zur Neutralisation

aus: 0,213 g 8,3 ccm 1/10 n NaOH gef.: 13,0 % HCl
0,103 g 4,1 „ „ „ „ 13,4 % HCl
berechnet für $C_{14}H_{13}N_2O_2Cl$: 13,18 % HCl.

Doch ist das Acetylderivat etwas beständiger, da es nach dem Anfeuchten nicht wie das Benzoylderivat, beim Trocknen im Vacuum die Salzsäure verliert und sich nicht durch Waschen mit gewöhnlichem, feuchten Aether zersetzt. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure tritt unter Zersetzung zuerst ein Geruch nach Chinon, dann ein solcher nach Essigsäure auf. Das Chinon wurde auch hier durch Ueberführung in Hydrochinon (Schmp. 169°) nachgewiesen.

Freier Phenylimidochinoxim-Acetylester

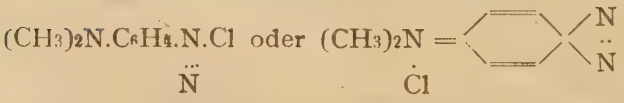
scheint sich bei der Behandlung des salzsauren Acetylderivates mit der äquivalenten Menge Ammoniak als grünlichgraues Pulver zu bilden, das nicht in Wasser aber in Aether, Benzol und Alkohol löslich ist und mit alkoholischer Salzsäure das salzsaure Salz regeneriert. Dies wurde daraus geschlossen, dass das grünlichgraue Pulver sich hierbei rot färbte und alsdann nach dem Trocknen im Exsiccator mit Silbernitrat Salzsäurereaktion gab.

Eine Analyse des freien Acetylderivates wurde nicht gemacht, da man es nicht von gleichzeitig entstandenen Zersetzungsproducten befreien konnte.

Dimethylamido-diazoniumchlorid

oder

Chlorid des Dimethylamidochinondiazids



Dieses Diazoderivat aus Dimethyl-p-Phenylendiamin entsteht folgendermassen:

Salzsaures Dimethyl-p-Phenylendiamin wird in verdünnter Salzsäure gelöst und bei 0^0 mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitritlösung langsam unter Umrühren versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Salz als gelbbrauner Niederschlag ab. Es wurde über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

Analyse.

0,1898 g Substanz gab 35,5 ccm N bei 17^0 und 754,3 mm.

Berechnet für $C_8H_{10}N_3Cl$	Gefunden
N 22,93	21,55.

Im Wasser ist das Chlorid schwer löslich. Beim Uebergiessen mit warmem Wasser entwickelt es Stickstoff, beim Erhitzen für sich verpufft es. Mit Wasserdämpfen geht jedoch kein Chinon über.

Mit β-Naphtol bildet es einen braunroten Farbstoff und mit Ammoniak einen braunen Niederschlag, der sich bereits beim Filtriren zersetzt und deshalb nicht näher untersucht werden konnte.

Lebenslauf.

Ich, Rudolf Witz, bin geboren am 8. Juni 1875 zu Poliçka in Böhmen als Sohn des Fabrikanten Eduard Witz und seiner Ehefrau Rosalia, geborene Frisch. Meine Religion ist die Katholische. Zunächst besuchte ich die Volks- und Bürgerschule meiner Heimathstadt und trat dann in die k. k. deutsche Staats-Oberrealschule in Brünn ein. Nachdem ich die siebente Klasse dieser Anstalt absolviert hatte, studierte ich 4 Semester an der höheren chemischen Fachschule in Wien, welches Studium ich mit dem vorgeschriebenen Staats-Examen abschloss. Nachdem ich mein Militär-Jahr als Einjährig-Freiwilliger abgedient hatte, arbeitete ich 2 Jahre im Fabriksbetrieb meines Vaters. Hierauf begab ich mich auf die Universität zu Leipzig, an welcher ich 3 Semester zubrachte. Dort unterzog ich mich dem Verbandsexamen mit Erfolg und widmete mich noch einem Studium von 3 Semestern an der Universität Würzburg, woselst ich unter der Leitung des Herrn Professor Dr. A. Hantzsch arbeitete. Der mündlichen Doktor-Prüfung unterzog ich mich am 13. Juni 1902.

Während meiner Universitätsstudienzeit besuchte ich die Vorlesungen, bezw. Praktika der Herrn Professoren Prof. Dr. Beckmann, Prof. Dr. Wislicenus, Prof. Dr. Zirkel, Prof. Dr. Drude, Prof. Dr. Siegfried, Prof. Dr. A. Fischer, Prof. Dr. Credner, Prof. Dr. Wundt, Dr. Eulenburg, Dr. Rassow, Dr. Stolbe, Dr. Euler in Leipzig, Prof. Dr. Hantzsch, Prof. Dr. Wien, Prof. Dr. Beckenkamp, Prof. Dr. Kraus, Dr. Ley in Würzburg. Allen meinen sehr verehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.